

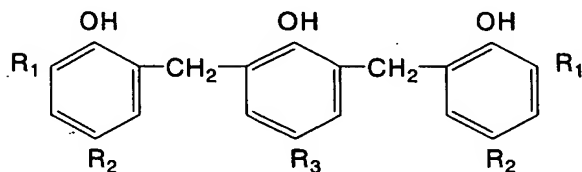
Japanese Patent No. 42662/1974

(JP-49-42662B)

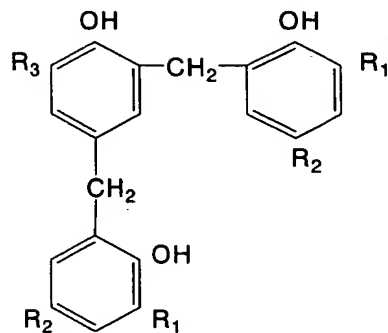
## Claims

5           1. A polyoxymethylene composition containing a novolak-type phenol resin.

          2. A high-molecular weight polyoxymethylene composition containing a compound represented by the general formula:



or



10

          wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> each represent an alkyl group having a carbon number of 1 to 4, and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> may be the same or different.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑤ Int. Cl.  
C 08 g 37/02  
C 08 g 37/04

⑥ 日本分類  
25(1) D 11  
25(1) D 18  
25(1) A 231.21

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭49-42662

# 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)11月16日

発明の数 2

(全5頁)

1

## ④ ポリオキシメチレン組成物

審 判 昭39-3066

⑪ 特 願 昭36-14840

⑫ 出 願 昭36(1961)4月28日

⑬ 発 明 者 佐藤栄男

東京都墨田区吾嬬町西6の  
101

同 英一太

東京都練馬区南町4の6260

同 磯崎堅松

東京都墨田区吾嬬町西2の40

⑭ 出 願 人 住友ベークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1の2の2

## 発明の詳細な説明

本発明は熱安定性極めて良好なる高分子量ポリ  
オキシメチレン組成物に関するものである。

ポリオキシメチレンは機械的性質、寸法安定性、  
耐溶剤性等の優れた有用なポリマーであるが、一  
般に熱、酸素、光等の作用によつて分解し易い性  
質がある。

この様な欠点を改良する為従来より熱安定性の  
改良方法が研究され、鎖状ポリオキシメチレン分  
子の末端の水酸基をエステル化又はエーテル化す  
る事によつてその熱安定性は著しく改良される事  
が知られている。

然かしながらこの様な末端基処理を行つたポリ  
オキシメチレンを空气中で加熱すればポリマーの  
酸化による分解反応が起こり、遂には完全に分解  
消失してしまう。

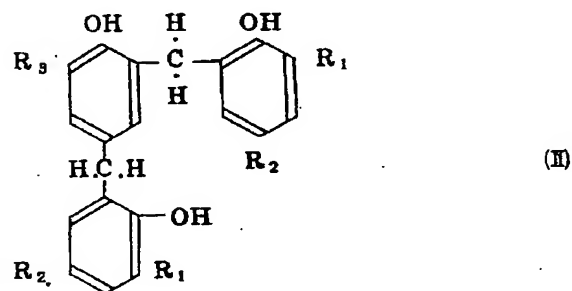
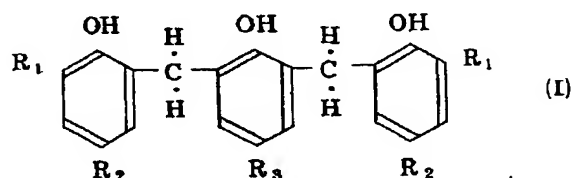
この為従来より酸化防止剤として芳香族アミン、  
尿素化合物、フェノール、ビスフェノール類等が  
用いられ相当の効果が認められているが、その効  
力は過酷な使用条件に耐える程強力ではない。

これ等の中で芳香族アミン類例えばフェニル  
β-ナフチルアミンはポリオキシメチレンの酸化

に対して優れた保護作用を示すが、これを添加し  
た樹脂は空気又は日光に当たると着色して製品の  
外観を著しく損う欠点があり、又ビスフェノール  
類例えば、2、6-ジ-第3ブチルフェノールは  
着色は少ないが酸化に対する保護作用が少ない等  
の欠点をもっている。

然かしながらポリオキシメチレンは上述した特  
徴を持つてゐる為その用途は従来金属が用いら  
れた分野に迄及ぶ為、更に酸化防止効果の良い新規  
の酸化防止剤が要求されている。

本発明の目的は熱安定性極めて良好なる而かも  
空気又は日光の作用によつて着色する事のないポ  
リオキシメチレン組成物を提供する事であり、そ  
の目的は、ポリオキシメチレンに、①ノボラック  
型フェノール樹脂、又は、②一般式



(但し、式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1乃至4  
のアルキル基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一であ  
つても異なつてさしつかえない)で表わされる化  
合物、を配合又は混合する事によつて達成される。

① 本発明に使用されるノボラック型フェノール  
樹脂の量は、ポリオキシメチレンに対して

3

0.01乃至50% (重量) であるが、好ましくは0.1乃至10% (重量) である。ノボラック型フェノール樹脂はポリオキシメチレン中に一様に分散させる事が望しいが、その混合方法は従来より知られている方法例えばノボラック型フェノール樹脂とポリオキシメチレンを乾式混合機で混合するか更にミリングロール、押出機等を用いて混合させる方法又はノボラック型フェノール樹脂を適当な溶剤に溶解し、これにポリオキシメチレン粉末を加えスラリー状となし溶剤を蒸発除去する方法等によつて目的を達する事が出来る。酸化防止剤として使用されるノボラック型フェノール樹脂はフェノール又はクレゾール、キシレノール、モノ置換クロルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等のフェノール誘導体とホルムアルデヒドを原料として公知の方法によつて製造される総てのノボラック型フェノール樹脂である。

- ② 本発明に使用される前記一般式(I)又は(II)で表わされる化合物は、2、6-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-フェノール、2、4-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-フェノール、2、4-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンチル)-フェノール、2、6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンチル)-フェノール等であるが本発明に従つた特に望ましい酸化防止剤は、 $R_1$  が第3ブチル基、 $R_2$  がメチル基、 $R_3$  が水素又はメチル基の化合物で例えば、2、6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンチル)-フェノールである。本発明に使用される一般式(I)又は(II)で表わされる化合物の量はポリオキシメチレンに対して0.01乃至10% (重量) であるが好ましくは0.1乃至5% である。一般式(I)又は(II)で表わされる化合物はポリオキシメチレン中に一様に分散させる事が望しいがその混合方法は従来より知られている方法例えば一般式(I)又は(II)で表わされる化合物を適当な溶剤に溶解しこれにポリオキシメチレン

4

粉末を加えスラリー状となし溶剤を蒸発除去する方法等によつて目的を達する事が出来る。

本発明にいうポリオキシメチレンとは、繰返し単位が $-(CH_2C)-$ である総ての重合物を示し、ポリオキシメチレングリコール、ポリオキシメチレンジカルボキシレート、ポリオキシメチレンジエーテルは総て含まれるものであるが、ポリオキシメチレンジカルボキシレート又はポリオキシメチレンジエーテルを使用する事により本発明による組成物の効果を充分に発揮する事が出来る。

この様にして製造された組成物はポリオキシメチレンの酸化に対する抵抗性を著しく改良し、而かも他の酸化防止剤例えばフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン尿素化合物等の様に熱又は空気の作用によつて着色する事が少ない極めて安定なポリオキシメチレン組成物を得る。

本発明の組成物はフィルム、繊維、フィラメントシート、棒管、テープ、その他の押出成型、射出成型、吹出成型に使用して極めて良好な熱安定性を付与する事が出来る。

尚、上記組成物中に顔料、充填剤、酸化防止剤、その他ポリアミドの如き添加剤を加えても前述した本発明の効果は何等妨げられるものではなく、本発明の組成物に含まれるものである。

#### 実施例 1

フェノール94gと37%ホルマリン65g、10%塩酸8ccを混合し、98乃至100℃で1時間反応させた後減圧脱水して得られたノボラック樹脂をメタノールに溶解し、これにポリオキシメチレンジアセテートを加え攪拌しスラリー状にしてから、減圧で40℃に加熱しメタノールを除去した試料及び比較としてフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、2、6-第3ブチルバラクレゾールを同様の方法で添加した試料の222℃に於ける誘導期間(加熱減量が認められない時間)と加熱減量曲線より求めた分解速度恒数 $K_{222}$ をスプリングバランスを用いて測定した結果は第1表の通りであつた。

5

6

第 1 表

添 加 量	0.1 %		1 %		5 %	
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期
ノボラック型フェノール樹脂	0.7 5	0 分	0.4 2	2 分	0.3 1	5 分
フェニル-β-ナフチルアミン	0.9 2	0	0.5 0	0	0.3 7	0
2.6-ジ-tert-ブチルクレゾール	1.0 7	0	0.6 4	0	0.5 2	0

(註：使用したポリオキシメチレンジアセテートはK 2 2 2 = 1.9  
誘導期 = 0 分であつた)

## 実施例 2

前記実施例 1 に使用したノボラック型フェノール樹脂の粉末をポリオキシメチレンジアセテート粉末の 2 % 添加し、乾式混合機で十分に混合してから、シングルスクリーン押出機で押し出し切断してペレットを製造した。かくして得られたペレットを用いて 190℃ で厚 0.1 mm のフィルムを圧縮成型しこれを 100℃ に加熱し重量変化を測定した。この結果を同様の方法で N・N-ジフェニルピドラジンを 2 % 添加した試料と比較すれば第 2 表の通りであつた。

第 2 表

添 加 剤	1 週間後の重量減少	2 週間後の重量減少
ノボラック型フェノール樹脂	4.9 %	6.1 %
N・N-ジフェニルピドラジン	7.1	10.8
無添加	6.7	24.3

## 実施例 3

バクレーゾール 110 g、3.7 %ホルマリン 63 g、樟酸 5 g を混合し 98 乃至 100℃ で 2 時間反応させた後、減圧脱水して製造したノボラック樹脂を実施例 1 と同様の方法でポリオキシメ

15 チレンジアセテートに混合し、スプリングバランスを用いて 222℃ に於ける熱分解恒数及び誘導期間を測定した結果第 3 表の通りであつた。

第 3 表

添加量	0	0.1 %	1 %	5 %
K 2 2 2	1.9	0.7 3	0.4 4	0.2 9
誘導期間	0	0	6 分	10 分

25

## 実施例 4

フェノール 40 g、α-ポリオキシメチレン 8.9 g、水酸化カルシウム 0.01 g、ブタノール 30 g を混合し、130℃ で 1.5 時間反応させた。次に樟酸 0.24 g を加え更に 2 時間還流しながら逐次縮合水を除去しながら反応し減圧下で脱溶媒して、オルト配向性ノボラック樹脂を製造した。この様にして得られたノボラック樹脂を実施例 1 と同様の方法で高分子量ポリオキシメチレンジアセテートに対して 0.1 % 1 % 5 % の割合で混合して得られた組成物の 222℃ に於ける誘導期間及びこの温度に於ける加熱減量曲線より求めた分解速度恒数 K 2 2 2 を実施例 1 と同様の方法で求めた。この結果をジ-β-ナフテルパラフェニレンジアミンを同様に添加した組成物と比較すれば第 4 表の通りであつた。

7

8

第 4 表

添 加 量	0.1 %		1 %		5 %	
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期
オルト配向性ノボラック樹脂	0.66	0分	0.39	3分	0.28	5分
ジ-β-ナフチルパラフェニレンジアミン	0.81	0分	0.44	0分	0.37	0分

(註：使用したポリオキシメチレンジアセテートはK 2 2 2 = 2.3 誘導期 = 0分であつた)：)

## 実施例 5

高分子量ポリオキシメチレンジアセテート、粉末100部に2.6-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-フェノールの1%メタノール溶液400部を加えスラリー状にして充分攪拌し、減圧乾燥した試料について、スプリングバランスを用いて

\* 222℃に於ける加熱分解速度恒数K 2 2 2及び誘導期間(加熱減量が零の時間)を測定した。比較の為フェニル-β-ナフチルアミン及び2.6-第三ブチルパラクレゾールを同様の方法で添加した試料についても同様の試験を行った結果は第5表の通りであつた。

第 5 表

添 加 量	0.1 %		1 %		2 %		着色
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	
2.6-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-フェノール	0.77	0分	0.44	2分	0.29	4	白色
フェニル-β-ナフチルアミン	0.96	0	0.67	0	0.33	0	黒色
2.6-第三ブチルパラクレゾール	1.29	0	0.88	0	0.64	0	白色

(註：使用したポリオキシメチレンジアセテートのK 2 2 2は1.9 誘導期間は0であつた。)

## 実施例 6

高分子量ポリオキシメチレンジアセテートの粉末1000部に2.6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)-フェノール粉末20部を乾式混合機で充分に混合してからミリングロールを用いて200℃で15分間混練した。この様にして得られたシートを切断し

ペレット状にしてから190℃で厚さ約0.1mmのフィルムを成型しこれを100℃に加熱し重量変化及び着色の程度を観察した。この結果を同様の方法でN-ベンゾイル-N'-N'-ジフェニルヒドラジン20部を添加したポリオキシメチレンと比較すれば第6表の通りであつた。

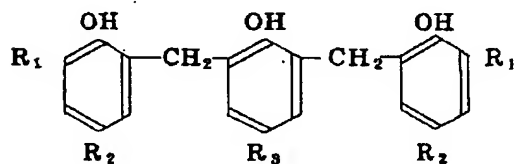
## 第 6 表

添 加 剤	1週間後		2週間後	
	重量減少	着 色	重量減少	着 色
2,6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチル-ベンジル)-フェノール	3.2%	白 色	5.6%	白 色
N-ベンゾイル-N',N'-ジフェニル-ヒドラジン	6.7%	淡褐色	9.9%	褐 色
無添加(対照)	6.8%	白 色	22.1%	白 色

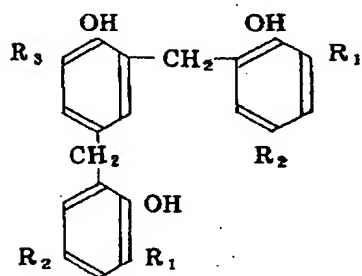
## ⑤特許請求の範囲

1 ノボラック型フェノール樹脂を含有する事を特徴とするポリオキシメチレン組成物。

2 一般式



又は



(但し、式中の $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ は炭素数1乃至4のアルキル基を示し、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ は同一であっても異なってもさしつかえない)で表わされる化合物を含有する事を特徴とする高分子量ポリオキシメチレン組成物。

## 20 ⑤引用文献

特 公 昭33-491  
特 公 昭34-5439  
米国特許 2871220

25

30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**